

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-234472**
 (43)Date of publication of application : **24.08.1992**

(51)Int.CI. C09J 7/00
 C08G 77/455
 C09J 9/02
 C09J177/06
 C09J177/06
 C09J179/08
 C09J183/10

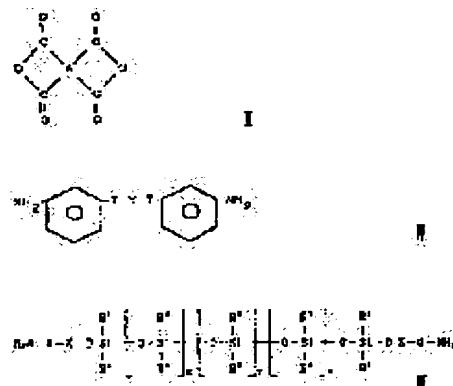
(21)Application number : **02-400868** (71)Applicant : **NATL STARCH & CHEM
INVESTMENT HOLDING CORP**
 (22)Date of filing : **07.12.1990** (72)Inventor : **EDELMAN ROBERT
PAPANU VICTOR D**

(54) THERMOPLASTIC DIE BONDING ADHESIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a die bonding adhesive which condenses rapidly without curing and hence does not give excess stress on a die by making a film comprising a mixture of a specified thermoplastic polyimide resin polymer binder and silver flake.

CONSTITUTION: A conductive adhesive film comprising a mixture of (i) a thermoplastic polyimide resin polymer binder which has a molecular weight of more than 100,000 and is usually solid and synthesized from a dianhydride represented by formula I, m-disubstituted benzenediamine represented by formula II and polysiloxanediamine represented by formula III, and (ii) (1) silver flake enough to give a conductive medium, wherein A represents a tetravalent benzene, benzophenone and the like; Y represents a divalent unsubstituted m-phenylene group and the like; T represents -O-, -S- and the like; Q represents an arylene; Z represents divalent oxygen, sulfide and the like; D represents a hydrocarbyne group; R1 to R6 represent a 1-8C alkyl; X, Y, Z represent each 0-100.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234472

(43) 公開日 平成4年(1992)8月24日

(51) Int. C.I. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J	7/00	J H K		
C 08 G	77/455	N U K		
C 09 J	9/02	J A S		

C 09 J 7/00 J H K
C 08 G 77/455 N U K

審査請求 有 (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-400868

(22) 出願日 平成2年(1990)12月7日

(71) 出願人 590000824
ナショナル スターチ アンド ケミカル
インベストメント ホールディング コ
ーポレイション
アメリカ合衆国デラウェア州19803-7663,
ウイルミントン, ピークリー・ボックス 7
663
(72) 発明者 ロバート エデルマン
アメリカ合衆国, ニューヨーク 10310,
スタッテン アイランド, レイベンハース
ト アベニュー 173
(74) 代理人 青木 朗 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性ダイ結合接着フィルム

(57) 【要約】本公報は電子出願前の出願データであるた
め要約のデータは記録されません。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性接着フィルムであって；(A)少なくとも約100,000の重量平均分子量を有し：(1)次構造

【化1】

[上式中、Aは、4価の、ベンゼン、ベンゾフェノン、または次式を有する芳香族ジエーテル二無水物**【化2】**
(上式中、Kは次式の置換されたまたは未置換の基である

【化3】

(上式中、Wは、-O-, -S-, -SO₂-、1～8個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは-(R)C(L)-（ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有する低級アルキルまたは6～24個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である)残基である]を有する二無水物：(2)次構造

【化4】

[上式中、Yは、2価の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、1～約8個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基であり、Tは、-O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-および1～約6個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる]を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

(3) 次構造**【化5】**

[上式中、Qはアリーレンであり、Zは、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅およびR₆は、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx, yおよびzは、0～100の値を有する整数である]を有するポリシロキサンジアミン：から合成された、通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バインダー；並びに
(B)導電媒体を与えるに十分な銀フレーク；の混合物を含む導電性接着フィルム。

【請求項2】 Wが-S-である、請求項1記載のフィルム

【請求項3】 m-二置換ベンゼンジアミンが、ビス[1,3-(m-アミノフェノキシ)]ベンゼンであり、ポリシロキサンジアミンが、ビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサンである、請求項1記載のフィルム。

【請求項4】 ポリイミドバインダーが、二無水物100重量部あたり、約25～約50部のm-置換ベンゼンジアミン(2)および約75～約50部のポリシロキサンジアミンを含む、請求項1記載のフィルム。

2

【請求項5】 存在する銀フレークの量が、フィルム組成物の合計の約75～約85部である、請求項1記載のフィルム。

【請求項6】 不導性熱可塑性溶融接着フィルムであって；少なくとも約100,000の重量平均分子量を有し；(1)次構造

【化6】

[上式中、Aは、4価の、ベンゼン、ベンゾフェノン、または次式を有する芳香族ジエーテル二無水物**【化7】**

10 (上式中、Kは次式の置換されたまたは未置換の基である

【化8】

(上式中、Wは、-O-, -S-, -SO₂-, 1～8個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは-(R)C(L)-（ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有する低級アルキルまたは6～24個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である)残基である]を有する二無水物：(2)次構造

【化9】

[上式中、Yは、2価の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、1～約8個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基であり、Tは、-O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-および1～約6個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる]を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

(3) 次構造**30 【化10】**

[上式中、Qはアリーレンであり、Zは、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅およびR₆は、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx, yおよびzは、0～100の値を有する整数である]を有するポリシロキサンジアミン：から合成された、通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バインダーを含む不導性熱可塑性溶融接着フィルム。

【請求項7】 热伝導性物質を含む、請求項6記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、熱可塑性ダイ結合接着フィルム、より詳細には、リードフレーム支持体にダイスを結合させるために極めて短い適用時間を必要とするものに関する。

【0002】

【従来の技術】 ミクロ電子工学工業において、必要な電

気的性質を有することに加えて速やかに進行し得る接着剤の必要がある。現在用いられているダイ結合接着剤は、エポキシ樹脂、ポリアミド酸樹脂およびポリイミド樹脂を用いる有機型物質を含む。これらは、溶剤を含む、あるいは含まないペースト状物質である。全てのこれらの物質には、重大な欠点がある。それらは、全て、接着剤を硬化させ、あるいは溶剤を除去するためにベーキングサイクルオフラインを必要とする。エポキシ樹脂およびポリアミド酸樹脂型生成物は、硬化の間に架橋もし、ダイにかなりの応力を与え、これが遂にはダイの亀裂を生じ得る。これらの物質は、冷却もされなければならぬ。

【0003】グリムまたは他の熱可塑性樹脂、例えばシリコサン改質ポリイミド樹脂のエーテル溶液を基剤とするダイ結合接着剤は、バインダーとして熱硬化性樹脂を用いるより通常のダイ結合接着剤を置き換えることに発展した。半導体装置の二次加工においては、リードフレームの権上に接着剤を付着させ、次いでダイを接着剤の上に置き、そして溶剤を熱により除去する。溶剤含有ポリ(シリコサンイミド)型系は、高速加工を与えるが、ある問題に直面する。まず、溶剤の蒸発速度を注意深くコントロールせねばならない。ダイ結合パッド上への付着の前に、溶剤は、ペースト系により残留されなければならない。ダイの付着の前の過度の溶剤損失により不適当な接着になり得る。ペーストの付着およびダイの配置の後、できる限り速く接着剤から溶剤を除去することが望ましい。ペースト物質の大部分がダイで覆われ、これが溶剤の逃散を妨害するため、これは困難である。接着剤による溶剤の残留は、高温にさらしたダイにボイドを生じさせ、これが次いで、局部的な区域の高応力により熱サイクルの間に破損し得る。

【0004】増大する、大きなダイス(1"×1"、またはそれ以上大きい)の使用とともに、過度に高い硬化温度により生じる如き架橋または熱応力のためにダイ上に過度の応力を生じないダイ結合接着剤が必要とされる。前者は、エポキシ樹脂の硬化と関連があるが、両方の区域の応力発生は、ポリアミド酸型系と関連がある。溶剤含有接着剤は、上記説明したように全ての溶剤を除去するにおける困難による大きなダイスの問題も存在する。金属接着剤、例えば金および金珪素共融プレフォームは、これらの問題を有さないが、なお、金属結合の脆性のためにダイにかなりの応力を与える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、硬化またはベーキングオフラインの必要なしに速やかに結合し、ダイ上に過度の応力を与えないダイ結合接着剤を提供することが、本発明の目的である。他の目的は、冷却する必要のない接着剤を提供することである。

【0006】さらに他の目的は、ダイと権の間に均一な厚さの接着剤層を提供する接着剤である。さらに他の目

的是、銅リードフレームを酸化せず、過度の熱応力を与えない温度で用いることのできる接着剤を提供することである。接着剤が再び適用することができ、そしてワイヤ結合および成形の加工の間に適当な接着を与えることができることも望ましい。

【0007】他の目的は、さらに明細書を読むことにより当業者に明らかとなろう。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記列挙した目的は、(10) A) 少なくとも約100,000の重量平均分子量を有し：(1) 次構造

【0009】

【化11】

【0010】【上式中、Aは、4価の、ベンゼン、ベンゾフェノン、または次式を有する芳香族ジエーテル二無水物

【0011】

【化12】

【0012】(上式中、Kは次式の置換されたまたは未20置換の基である

【0013】

【化13】

【0014】(上式中、Wは、-O-, -S-, -SO₂-、1~8個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは-(R)C-(L)-（ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、1~8個の炭素原子を有する低級アルキルまたは6~24個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である) 残基である]を有する二無水物：(2) 次構造

【0015】

【化14】

【0016】【上式中、Yは、2価の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、1~約8個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基であり、Tは-O-, -S-, -SO-, -SO₂-,-CO-および1~約6個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる]を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

40 (3) 次構造

【0017】

【化15】

【0018】【上式中、Qはアリーレンであり、Zは、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ およびR₆ は、同じかまたは異なる、1~8個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx, yおよびzは、0~100の値を有する整数である]を有するポリシリコサンジアミン：から合成された、通常固

5

体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バインダー；並びに（B）導電媒体を与えるに十分な銀フレーク；〔但し、ジアミン含有物の合計の約20～約50モル%が、（2）の構造を有するジアミンである〕の混合物から製造されたフィルムの形態の導電性接着剤により達成された。

【0019】好ましい態様において、二無水物は、次構造

【0020】

【化16】

【0021】を有するビス〔P-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕スルフィド二無水物であり、ジアミン(2)は、ビス〔1,3-(m-アミノフェノキシ)〕ベンゼンであり、そしてポリシロキサンジアミンは、次構造

【0022】

【化17】

【0023】を有するビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサンである。好ましいポリイミド組成物は、二無水物 100重量部あたり約25～約50部のm-置換ベンゼンジアミンおよび約75～約50部のポリシロキサンジアミンから誘導される。より好ましい範囲は、二無水物 100重量部あたり約30～40部の前者と約70～60部の後者である。

【0024】異なるポリシロキサンジアミンとともに異なる有機ジアミン(シロキサン部分を含まない)の混合物を用いることも可能である。好ましい銀フレークの導電量は、合計フィルム組成物 100重量部あたり約75～約85部の範囲であるが、より少ないまたはより多い量を用いることもできる。銀フレークの粒度は、厳密に重要ではない。本発明の拡大解釈として、熱伝導性物質、例えばベリリア、窒化硼素、酸化アルミニウム(単結晶)などを銀フレークと置き換え、電気的に不伝導性の、熱伝導性接着フィルムを提供することができる。

【0025】二無水物の例は、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを含む。

m-置換ベンゼンジアミンの例は、次構造【0026】

【化18】

【0027】を有する2,2-ビス〔3-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、および次構造【0028】

【化19】

【0029】を有する2,2-ビス〔3-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホンを含む。本発明に用いられるポリシロキサンジアミンの製造方法は、当業者に周知である。例えば、米国特許第4,395,527

6

参照のこと。この文献は、ここで参考文献として引用される。英国特許第1,062,418も線状ポリシロキサンジアミンの有用な製造方法を記載している。

【0030】

【作用】これらの組成物が室温および175℃の高温の両方で優れたダイ剪断強さを与えることは予期されないことであった。この驚くべき結果は、m-二置換ベンゼンジアミンをそれらの合成においてポリシロキサンジアミンと組み合わせて用いることにより、約100,000～約150,000の範囲の重量平均分子量のポリイミド樹脂を製造することにより達成された。

【0031】

【実施例】本発明は、以下の例においてさらに記載される。全ての部および%は、特記しない限り重量で表す。

例1

ポリ(シロキサンイミド)の製造

攪はん器、温度計、窒素送入管、蒸留塔の頭部に連結された還流冷却器、改質Dean-Stark 真空トラップおよび加熱マントルを備えた121の丸底フラスコに、以下の成分：

5.969gのモノクロロベンゼン

49.34g(0.1656モル)のNational Starch and Chemical Corp から市販入手可能な1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン(純度9.8%)〔50gのモノクロロベンゼンで流し込んだ 283.5g (0.3075モル)のビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン〔500gのモノクロロベンゼンで流し込んだ を装填した。

【0032】反応体を溶液が生ずるまで攪はんした。次いで、0.271g(0.00247モル)のp-アミノフェノール(純度99.46%; Rhone Poulenec から市販)を添加し、150gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで 254g(0.494モル; 純度99.2%)の4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物を添加し、600gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで1.5gのp-トルエンスルホン酸一水和物を添加し、110gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。

p-アミノフェノールは、連鎖停止剤として、最終ポリ(シロキサンイミド)の形態学へのその影響が無視できるほどであるような微量で存在する。

【0033】反応混合物を加熱し、1～2時間還流し、1292gのモノクロロベンゼンを蒸留により除去した。反応混合物を10時間還流した。冷却後、溶液を濾過し、1860gのN-メチルピロリドンを添加し、混合した。500mlの溶液ごとに3.5lのメタノールを用いて、溶液をメタノールと混合し、ポリ(シロキサン)イミドの沈殿を生じさせた。沈殿後、エタノールを

沈殿物からデカントし、これを8 lのメタノールで2回洗浄した。ポリ(シロキサンイミド)を濾過し、2 lのメタノールで2回洗浄した。一晩風乾させ、次いでポリマーの固体含有量が>98.5%になるまで50~60℃で空気循環炉に乾燥させた。収量は、およそ500gであった。重量平均分子量は、約100,000である。

【0034】例2

導電性ポリイミド樹脂接着フィルムの製造例1で製造されたポリ(シロキサンイミド)を40%の固体濃度でジグリムに溶解させ(90℃で10時間)、濾過した。

116.5gの得られた溶液に、115.5gの銀フレークGB 0006 (Chemet Corporation) および17.25gの50-S銀フレーク(Metz Metallurgical Corporation) および0.65gのDow Corning 1400消泡剤を添加した。これらの物質を1時間遊星型ミキサーにて配合した。

【0035】フィルムは、MS-112 フルオロカーボン剥離剤で処理したガラス上にドクターブレードで引落すこと(9ミリの湿厚)により製造された。フィルムを一晩風乾させ、塗布ガラス板の浸漬によりガラスから水道水に取り出した。次いで、フィルムを50℃で6時間強制空気炉中で乾燥させた。次いでそれをストリップに切断し、ダイ結合接着フィルムとして用いた。

【0036】例3

ダイ結合接着フィルムの評価

例2で製造したフィルムを0.3"×0.3"片に切削した。單一片を銅のリードフレームの樺上に置いた。フィルムおよびリードフレームを195℃に設定したKulicke and Soffa 手動ダイホンダのヒーター区画に置いた。すぐに、45℃に加熱したダイコレットを用いて0.5秒間175gの圧力下に250mlのダイをフィルム上に置いた。

次いで、加熱をダイの配置の後5秒間続けた。スクラビングは、行わなかった。

【0037】室温で測定したダイの剪断強さは、21kgであり、175℃では0.5kgであった。ダイの結合および試験操作の間、本質的に銅のリードフレームの酸化は、検知されなかった。いくつかの市販入手可能な熱可塑性伝導性ダイ結合接着フィルムは、300℃以上の適用温度を必要とするため、それらがリードフレームの広範囲な酸化を起こすことに注目すべきである。

【0038】対照

低分子量ポリ(シロキサンイミド)の製造フィルムバインダー

攪拌器、温度計、窒素送入管、還流冷却器、2個の蒸留塔、改質Dean-Stark真空トラップおよび加熱マントルを備えた3lの丸底フラスコに、1269gのモノクロロベンゼンおよび71gのビス(m-アミノ

フェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン[120gのモノクロロベンゼンで流し込んだ]を装填した。次いで、12.45gの1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼンを添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。溶液が生じるまで反応体を攪拌した。次いで、1.28gのp-アミノフェノールを添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで63.96gの4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド10二無水物を添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。最後に、0.365gのp-トルエンスルホン酸一水和物を添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。

【0039】反応混合物を加熱し、1~2時間還流した。次いで、315gのモノクロロベンゼンを蒸留により除去した。反応混合物を10時間還流した。冷却後、溶液を濾過し、1889gのN-メチルピロリドンを添加し、混合した。次いで500mlの溶液ごとに3.5lのメタノールを用いて溶液をメタノール中に沈殿させた。沈殿後、メタノールを沈殿物からデカントし、これを8lのメタノールで2回洗浄した。ポリマーを濾過し、2lのメタノールで2回洗浄した。これを一晩風乾させ、ポリマーの固体含有量が>98.5%になるまで50~60℃で空気循環炉中に乾燥させた。重量平均分子量は、約40,000~50,000である。低分子量のポリ(シロキサンイミド)を製造するために、この例では例1よりも多い割合のp-アミノフェノールを用いた。

【0040】例の比較

例4で製造されたポリ(シロキサンイミド)(フィルムA)、および1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼンを等モルの2,2-ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンで置き換えたことを除き、例1で製造されたものと同様の物質(フィルムB)から例2のようにダイ結合接着フィルムを製造した。各フィルムの評価を例3に記載したように決定した。得られた比較のダイの剪断強さを下に示す。

【0041】

	試験温度	
	ダイの剪断強さ	
40		A
		B
		25℃
0 kg		-
0.15 kg	ダイ剥離、0 kg	175℃
50	上記例において、ダイ結合操作は、Harsham, PennsylvaniaのKulicke and Soffa Co. によ製造された手動ダイホンダ、648-2型を用いて行われた。	

【0042】ダイの剪断データは、Hybrid Machine Products Corp., Canon City, Colorado 81212 から得られたダイ剪断試験器M 17503 AJ型を用いて得られた。本発明をある程度詳細に記載したが、本開示は例示としてなされ、種々の変化を本発明の精神および範囲から逸脱することなくなし得ることが理解されよう。

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-234472

(43)公開日 平成4年(1992)8月24日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J 7/00	J HK	6770-4 J		
C 08 G 77/455	NUK	6939-4 J		
C 09 J 9/02 177/06	J AS J FY	6770-4 J 9053-4 J		
	J FZ	9053-4 J		

審査請求 有 請求項の数7(全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平2-400868	(71)出願人	590000824 ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コ ーポレイション アメリカ合衆国, デラウエア 19809, ウ ィルミントン, シルバーサイド ロード 501
(22)出願日	平成2年(1990)12月7日	(72)発明者	ロバート エデルマン アメリカ合衆国, ニューヨーク 10310, スタッフニアアイランド, レイベンハース ト アベニュ 173

(74)代理人 弁理士 青木 胡 (外3名)

最終頁に続く

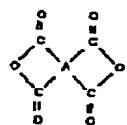
(54)【発明の名称】 熱可塑性ダイ結合接着フィルム

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 硬化またはペーリングオフラインの必要なしに速やかに結合し、ダイ上に過度の応力を与えない結合接着剤を提供する。

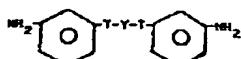
【構成】 少なくとも約100,0001重量平均分子量を有し、

(1)



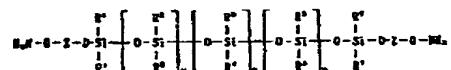
[Aは4価のベンゼン環残基]

(2)



[Yは2価のm-フェニレン基、Tは-O-]

(3)



[Qはブリーレン, Zは-O-, Dはメチレン鎖, R¹～R⁶は低級x, y, zは0～100の整数アルキルから合成された。通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バイナダーを含む接着フィルム

(2)

特開平4-234472

2

* (上式中、Wは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $1 \sim 8$ 個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは $-(R)C(L)-$ （ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、 $1 \sim 8$ 個の炭素原子を有する低級アルキルまたは $6 \sim 24$ 個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である)残基である]を有する二無水物：

(2) 次構造

【化4】

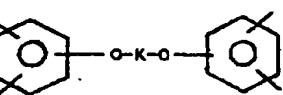
10



[上式中、Yは、2箇の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、 $1 \sim 8$ 個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基であり、Tは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ および $1 \sim 8$ 個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる]を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

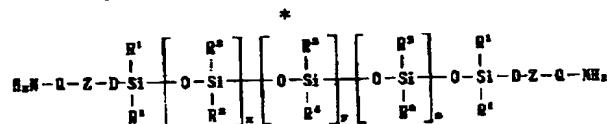
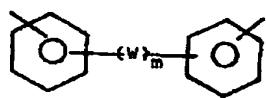
20 (3) 次構造

【化5】



(上式中、Kは次式の置換されたまたは未置換の基である

【化3】



(上式中、Qはアリーレンであり、Zは、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同じかまたは異なる、 $1 \sim 8$ 個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx、yおよびzは、 $0 \sim 100$ の値を有する整数である)を有するポリシロキサンジアミン：から合成された、通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バインダー；並びに

(B) 導電媒体を与えるに十分な銀フレーク：の混合物 40 を含む導電性接着フィルム。

【請求項2】 Wが-S-である、請求項1記載のフィルム

【請求項3】 m-二置換ベンゼンジアミンが、ビス[1,3-(m-アミノフェノキシ)]ベンゼンであり、ポリシロキサンジアミンが、ビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサンである、請求項1記載のフィルム。

【請求項4】 ポリイミドバインダーが、二無水物 100 重量部あたり、約25～約50部のm-置換ベンゼンジアミ

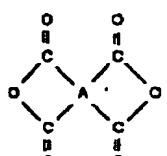
ン（2）および約75～約50部のポリシロキサンジアミンを含む、請求項1記載のフィルム。

【請求項5】 存在する銀フレークの量が、フィルム組成物の合計の約75～約85部である、請求項1記載のフィルム。

【請求項6】 不導性熱可塑性溶融接着フィルムであつて；少なくとも約100,000の重量平均分子量を有し；

(1) 次構造

【化6】

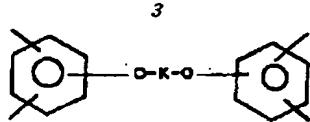


[上式中、Aは、4箇の、ベンゼン、ベンゾフェノン、または次式を有する芳香族ジエーテル二無水物

【化7】

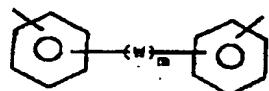
(3)

特開平4-234472

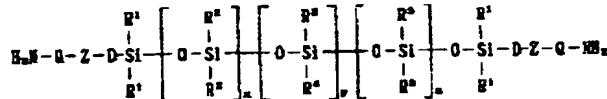


(上式中、Kは次式の置換されたまたは未置換の基である)

【化8】



(上式中、Wは、-O-, -S-, -SO₂-, 1~8個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは-(R)C(L)-（ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、1~8個の炭素原子を有する低級アルキルまたは6~24個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である*)



(上式中、Qはアリーレンであり、Zは、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R¹, R², R³, R⁴, R⁵およびR⁶は、同じかまたは異なる、1~8個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx, yおよびzは、0~100の値を有する整数である)を有するポリシロキサンジアミン：から合成された、通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バイナダーを含む不導性熱可塑性溶融接着フィルム。

【請求項7】 热伝導性物質を含む、請求項6記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性ダイ結合接着フィルム、より詳細には、リードフレーム支持体にダイスを結合させるために極めて短い適用時間を必要とするものに関する。

【0002】

【従来の技術】ミクロ電子工学工業において、必要な電気的性質を有することに加えて速やかに進行し得る接着剤の必要がある。現在用いられているダイ結合接着剤は、エポキシ樹脂、ポリアミド酸樹脂およびポリイミド樹脂を用いる有機型物質を含む。これらは、溶剤を含む、あるいは含まれないペースト状物質である。全てのこれらの物質には、重大な欠点がある。それらは、全て、接着剤を硬化させ、あるいは溶剤を除去するためにベーキングサイクルオフラインを必要とする。エポキシ樹脂およびポリアミド酸樹脂型生成物は、硬化の間に架橋も

(4)

特開平4-234472

*る))残基である】を有する二無水物：

(2) 次構造

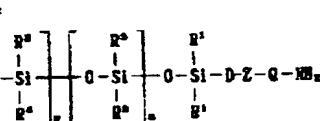
【化9】



(上式中、Yは、2価の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、1~約8個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基であり、Tは、-O-, -S-, -SO₂-, -SO-, -CO-および1~約6個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる】を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

(3) 次構造

【化10】



し、ダイにかなりの応力を与え、これが遂にはダイの亀裂を生じ得る。これらの物質は、冷却もされなければならない。

【0003】グリムまたは他の熱可塑性樹脂、例えばシロキサン改質ポリイミド樹脂のエーテル溶液を基剤とするダイ結合接着剤は、バインダーとして熱硬化性樹脂を用いるより通常のダイ結合接着剤を置き換えることに発展した。半導体装置の二次加工においては、リードフレームの端上に接着剤を付着させ、次いでダイを接着剤の上に置き、そして溶剤を熱により除去する。溶剤含有ボリ（シロキサンイミド）型系は、高速加工を与えるが、ある問題に直面する。まず、溶剤の蒸発速度を注意深くコントロールせねばならない。ダイ結合パッド上への付着の前に、溶剤は、ベースト系により残留されなければならない。ダイの付着の前の過度の溶剤損失により不適当な接着になり得る。ベーストの付着およびダイの配置の後、できる限り速く接着剤から溶剤を除去することが望ましい。ベースト物質の大部分がダイで覆われ、これが溶剤の逃散を妨害するため、これは困難である。接着剤による溶剤の残留は、高温にさらしたダイにボイドを生じさせ、これが次いで、局部的な区域の高応力により熱サイクルの間に破損し得る。

【0004】増大する、大きなダイス（1"×1"、またはそれ以上大きい）の使用とともに、過度に高い硬化温度により生じる如き架橋または熱応力のためにダイ上に過度の応力を生じないダイ結合接着剤が必要とされる。前者は、エポキシ樹脂の硬化と関連があるが、両方の区域の応力発生は、ポリアミド酸型系と関連がある。溶剤含有接着剤は、上記説明したように全ての溶剤を除

(4)

5

去するにおける困難による大きなダイスの問題も存在する。金属接着剤、例えば金および金珪素共融プレフォームは、これらの問題を有さないが、なお、金属結合の脆性のためにダイにかなりの応力を与える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、硬化またはペーリングオフラインの必要なしに速やかに結合し、ダイ上に過度の応力を与えないダイ結合接着剤を提供することが、本発明の目的である。他の目的は、冷却する必要のない接着剤を提供することである。

【0006】さらに他の目的は、ダイと樺の間に均一な厚さの接着剤層を提供する接着剤である。さらに他の目的は、鋼リードフレームを酸化せず、過度の熱応力を与えない温度で用いることのできる接着剤を提供することである。接着剤が再び適用することができ、そしてワイヤ結合および成形の加工の間に適当な接着を与えることができる望ましい。

【0007】他の目的は、さらに明細書を読むことにより当業者に明らかとなろう。

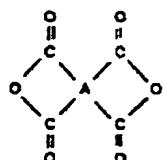
【0008】

【課題を解決するための手段】上記例挙した目的は、(A)少なくとも約100,000の重量平均分子量を有し：

(1) 次構造

【0009】

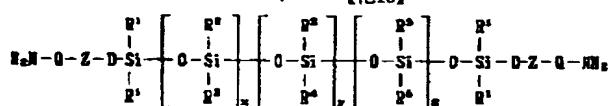
【化11】



【0010】【上式中、Aは、4価の、ベンゼン、ベンゾフェノン、または次式を有する芳香族ジエーテル二無水物

【0011】

【化12】

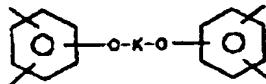


【0018】【上式中、Qはアリーレンであり、乙は、二価の酸素、スルフィド、スルホン、スルホキシド、またはカルボン酸エステルもしくはアミド基であり、Dは、ヒドロカルビレン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有するアルキルであり、そしてx、yおよびzは、0～100の値を有する整数である】を有するポリシリコサンジアミン：から合成された、通常固体の熱可塑性ポリイミド樹脂高分子バインダー；並びに

(4)

特開平4-234472

6



【0012】（上式中、Kは次式の置換されたまたは未置換の基である

【0013】

【化13】

10



【0014】（上式中、Wは、-O-、-S-、-SO₂-、1～8個の炭素原子を有する線状または枝分かれアルキレンまたはアルケニレンあるいは-(R)C((L))-（ここで、RおよびLは、同じかまたは異なる、1～8個の炭素原子を有する低級アルキルまたは6～24個の炭素原子を有するアリール基である）であり、そしてmは0または1である）残基である】を有する二無水物：

20 (2) 次構造

【0015】

【化14】

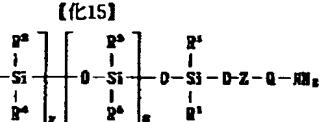


【0016】【上式中、Yは、2価の未置換のm-フェニレン基または少なくとも1個の、1～約8個の炭素原子を含む低級アルキル基で置換されたm-フェニレン基30であり、Tは-O-、-S-、-SO₂-、-CO-および1～約6個の炭素原子を有する低級アルキレンからなる群から選ばれる】を有するm-二置換ベンゼンジアミン：および

(3) 次構造

【0017】

【化15】



(B)導電媒体を与えるに十分な銀フレーク；〔但し、ジアミン含有物の合計の約20～約50モル%が、(2)の構造を有するジアミンである〕の混合物から製造されたフィルムの形態の導電性接着剤により達成された。

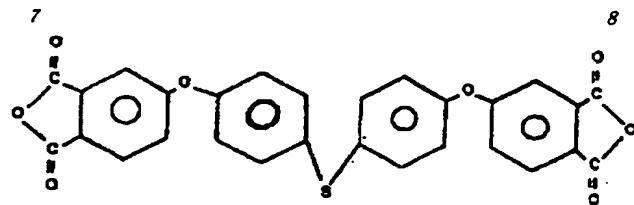
【0019】好ましい態様において、二無水物は、次構造

【0020】

【化16】

(5)

特開平4-234472

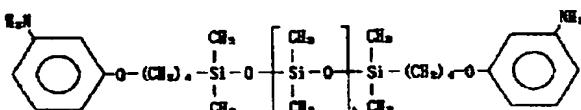


【0021】を有するビス〔P-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕スルフィド二無水物であり、ジアミン(2)は、ビス〔1,3-(m-アミノフェノキシ)ベンゼンであり、そしてポリシロキサンジアミン¹⁰

*ンは、次構造

【0022】

【化17】



【0023】を有するビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサンである。好ましいポリイミド組成物は、二無水物 100重量部あたり約25～約50部のm-置換ベンゼンジアミンおよび約75～約50部のポリシロキサンジアミンから説明される。より好ましい範囲は、二無水物 100重量部あたり約30～40部の前者と約70～60部の後者である。

【0024】異なるポリシロキサンジアミンとともに異なる有機ジアミン(シロキサン部分を含まない)の混合物を用いることも可能である。好ましい銀フレークの導電量は、合計フィルム組成物 100重量部あたり約75～約85部の範囲であるが、より少ないまたはより多い量を用いることもできる。銀フレークの粒度は、厳密に重要で※

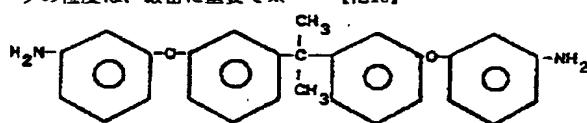
※はない。本発明の拡大解釈として、熱伝導性物質、例えばベリリア、窒化硼素、酸化アルミニウム(単結晶)などを銀フレークと置き換え、電気的に不伝導性の、熱伝導性接着フィルムを提供することができる。

20 【0025】二無水物の例は、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを含む。

m-置換ベンゼンジアミンの例は、次構造

【0026】

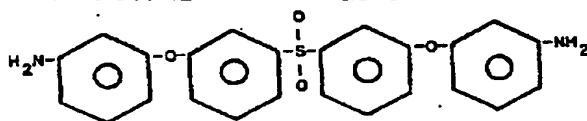
【化18】



【0027】を有する2,2-ビス〔3-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、および次構造

★【0028】

【化19】



【0029】を有する2,2-ビス〔3-(m-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホンを含む。本発明に用いられるポリシロキサンジアミンの製造方法は、当業者に周知である。例えば、米国特許第4,395,527 参照のこと。この文献は、ここで参考文献として引用される。英國特許第1,062,418 も線状ポリシロキサンジアミンの有用な製造方法を記載している。

【0030】

【作用】これらの組成物が室温および 175℃の高温の両方で優れたダイ剪断強さを与えることは予期されないこ

とであった。この驚くべき結果は、m-二置換ベンゼンジアミンをそれらの合成においてポリシロキサンジアミンと組み合わせて用いることにより、約 100,000～約 150,000 の範囲の重量平均分子量のポリイミド樹脂を製造することにより達成された。

【0031】

【実施例】本発明は、以下の例においてさらに記載される。全ての部および%は、特記しない限り重量で表す。

例1

50 ポリ(シロキサンイミド)の製造

(6)

特開平4-234472

9

機はん器、温度計、窒素送入管、蒸留塔の頭部に連結された還流冷却器、改質Dean-Stark真空トラップおよび加熱マントルを備えた12lの丸底フラスコに、以下の成分：

5.969gのモノクロロベンゼン

49.34g(0.1656モル)のNational Starch and Chemical Corp から市販入手可能な1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン(純度98%) [50gのモノクロロベンゼンで流し込んだ 283.5g(0.3075モル)のビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン(500gのモノクロロベンゼンで流し込んだ]を装填した。

【0032】反応体を溶液が生ずるまで機はんした。次いで、0.271g(0.00247モル)のp-アミノフェノール(純度99.46%: Rhone Poulen从市販)を添加し、150gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで254g(0.494モル; 純度99.2%)の4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシルフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物を添加し、600gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで1.5gのp-トルエンスルホン酸一水和物を添加し、110gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。p-アミノフェノールは、連鎖停止剤として、最終ポリ(シロキサンイミド)の形態学へのその影響が無視できるほどであるような微量で存在する。

【0033】反応混合物を加熱し、1~2時間還流し、1292gのモノクロロベンゼンを蒸留により除去した。反応混合物を10時間還流した。冷却後、溶液を濾過し、1860gのN-メチルピロリドンを添加し、混合した。500mlの溶液ごとに3.5lのメタノールを用いて、溶液をメタノールと混合し、ポリ(シロキサン)イミドの沈殿を生じさせた。沈殿後、エタノールを沈殿物からデカントし、これを8lのメタノールで2回洗浄した。ポリ(シロキサンイミド)を濾過し、2lのメタノールで2回洗浄した。一晩風乾させ、次いでポリマーの固体含有量が>98.5%になるまで50~60°Cで空気循環炉に乾燥させた。収量は、およそ500gであった。重量平均分子量は、約100,000である。

【0034】例2

導電性ポリイミド樹脂接着フィルムの製造

例1で製造されたポリ(シロキサンイミド)を40%の固体濃度でジグリムに溶解させ(90°Cで10時間)、濾過した。116.5gの得られた溶液に、115.5gの銀フレークGB 0006(Chemet Corporation)および17.25gの50-S銀フレーク(Metz Metallurgical Corporation)および0.65gのDow Corning 1400消泡剤を添加した。これらの物質を1時間遊星型ミキサーにて配合した。

【0035】フィルムは、MS-112フルオロカーボン剥離剤で処理したガラス上にドクターブレードで引落すこと(9ミリの厚さ)により製造された。フィルムを一晩風乾させ、塗布ガラス板の浸漬によりガラスから水道水

(6)

特開平4-234472

10

に取り出した。次いで、フィルムを50°Cで6時間強制空気炉中で乾燥させた。次いでそれをストリップに切断し、ダイ結合接着フィルムとして用いた。

【0036】例3

ダイ結合接着フィルムの評価

例2で製造したフィルムを0.3"×0.3"片に切断した。單一片を鋼のリードフレームの権上に置いた。フィルムおよびリードフレームを195°Cに設定したKulicke and Soffa手動ダイホンダのヒーター区画に置いた。す10ぐに、45°Cに加熱したダイコレットを用いて0.5秒間175gの圧力下に250ml²のダイをフィルム上に置いた。次いで、加熱をダイの配置の後5秒間続けた。スクラピングは、行わなかった。

【0037】室温で測定したダイの剪断強さは、21kgであり、175°Cでは0.5kgであった。ダイの結合および試験操作の間、本質的に鋼のリードフレームの酸化は、検知されなかった。いくつかの市販入手可能な熱可塑性伝導性ダイ結合接着フィルムは、300°C以上の適用温度を必要とするため、それらがリードフレームの広範囲な酸化を起こすことには注目すべきである。

【0038】対照

低分子量ポリ(シロキサンイミド)の製造

フィルムバイナー

機はん器、温度計、窒素送入管、還流冷却器、2個の蒸留塔、改質Dean-Stark真空トラップおよび加熱マントルを備えた3lの丸底フラスコに、1269gのモノクロロベンゼンおよび71gのビス(m-アミノフェノキシブチル)ヘキサデカメチルオクタシロキサン(120gのモノクロロベンゼンで流し込んだ)を装填した。次いで、130 2.45gの1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼンを添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。溶液が生じるまで反応体を機はんした。次いで、1.28gのp-アミノフェノールを添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。次いで63.96gの4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシルフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物を添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。最後に、0.365gのp-トルエンスルホン酸一水和物を添加し、100gのモノクロロベンゼンで流し込んだ。

【0039】反応混合物を加熱し、1~2時間還流した。次いで、315gのモノクロロベンゼンを蒸留により除去した。反応混合物を10時間還流した。冷却後、溶液を濾過し、1889gのN-メチルピロリドンを添加し、混合した。次いで500mlの溶液ごとに3.5lのメタノールを用いて溶液をメタノール中に沈殿させた。沈殿後、メタノールを沈殿物からデカントし、これを8lのメタノールで2回洗浄した。ポリマーを濾過し、2lのメタノールで2回洗浄した。これを一晩風乾させ、ポリマーの固体含有量が>98.5%になるまで50~60°Cで空気循環炉中に乾燥させた。重量平均分子量は、約40,000~50,000

(7)

特開平4-234472

II

である。低分子量のポリ(シロキサンイミド)を製造するため、この例では例1よりも多い割合のp-アミノフェノールを用いた。

【0040】例の比較

例4で製造されたポリ(シロキサンイミド)(フィルムA)、および1,3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼンを等モルの2,2-ビス[4-(p-アミノフェノ

12

*ノキシ)フェニル]プロパンで置き換えたことを除き、例1で製造されたものと同様の物質(フィルムB)から例2のようにダイ結合接着フィルムを製造した。各フィルムの評価を例3に記載したように決定した。得られた比較のダイの剪断強さを下に示す。

【0041】

試験温度	ダイの剪断強さ	
	A	B
25°C	—	ダイ剥離、0kg
175°C	0.15kg	ダイ剥離、0kg

上記例において、ダイ結合操作は、Marshall, PennsylvaniaのKulicke and Soffa Co. によく製造された手動ダイボンダ、648-2型を用いて行われた。

【0042】ダイの剪断データは、Hybrid Machine Products Corp., Canon City, Colorado 81212 から得られた

ダイ剪断試験器M 17503 AJ型を用いて得られた。本発明をある程度詳細に記載したが、本開示は例示としてなされ、種々の変化を本発明の精神および範囲から逸脱することなくなし得ることが理解されよう。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E	8830-4J		
183/10	J G F	6939-4J		

(72)発明者 ピクター デイー、ババヌ
アメリカ合衆国、ニュージャージー
08822、フレミントン、アバディーン サ
ークル 47